

PRODUCTION OF LOW ALPHA-OLEFIN POLYMER

Publication number: JP7118328

Publication date: 1995-05-09

Inventor: KAWASHIMA RIICHIRO; NAKAMURA HIROFUMI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- **International:** **C08F4/78; C08F4/42; C08F4/69; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/78; C08F10/00**

- **European:**

Application number: JP19930290053 19931026

Priority number(s): JP19930290053 19931026

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7118328

PURPOSE:To produce industrially advantageously a low alpha-olefin polymer, such as a low 1-hexene polymer, in high yield and selectivity and esp. to facilitate the removal of by-product polymers in producing the low polymer. **CONSTITUTION:**A low alpha-olefin polymer is produced by conducting the low polymn. of an alpha-olefin at 70 deg.C or lower in a 7C or lower satd. hydrocarbon solvent under stirring in the presence of a catalyst contg. a chromium compd., an amine or a metal amide, and an alkylaluminum compd.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118328

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/78	M F A			
10/00	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-290053	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月26日	(72) 発明者	川島 理一郎 岡山県倉敷市瀬道三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
		(72) 発明者	中村 宏文 岡山県倉敷市瀬道三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
		(74) 代理人	弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等の α -オレフィン低重合体を製造することが出来、特に、副生ポリマーの分離を容易に行い得る様に改良された工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、炭素数7以下の飽和炭化水素溶液中、70℃以下の反応温度で且つ攪拌しつつ α -オレフィンの低重合を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、炭素数7以下の飽和炭化水素溶液中、70℃以下の反応温度で且つ撹拌しつつ α -オレフィンの低重合を行うことを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる請求項1に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、副生ポリマーの分離を容易に行い得る様に改良された α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 MX_n で表され、クロムを含むⅤⅠA族の遷移金属化合物(M)とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(X)から成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されている。

【0003】 また、特開平3-128904号公報には、クロム-ビリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に副生するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法では、ポリエチレン等の副生ポリマーは少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。また、工業的有利な実施においては、副生ポリマーの分離を効率的に行うことも重要である。

【0005】 本発明は、上記実情に鑑みされたものであり、その目的は、高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等の α -オレフィン低重合体を製造することが出来、特に、副生ポリマーの分離を容易に行い得る様に改良された工業的有利な α -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のクロム系触媒と溶液を使用し、特定の条件で重合を行うことにより、上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得た。

【0007】 本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、炭素数7以下の飽和炭化水素溶液中、70℃以下の反応温度で且つ撹拌しつつ α -オレフィンの低重合を行うことを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法に存する。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、高収率かつ高選択率で α -オレフィン低重合体を製造するため、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。そして、本発明の好ましい態様においては、後述の様に、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる。

【0009】 本発明で使用するクロム化合物は、一般式 CrX_n で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なっていてもよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0010】 有機基としては、炭素数が通常1~30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシル基、 β -ケトエステル基およびアミド基などが例示れる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラキル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0011】 好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 β -ジケトナート塩、 β -ケトエステルのアニオンと塩、または、クロムハロゲン化合物であり、具体的には、クロム(Ⅳ)tert-ブトキシド、クロム(Ⅲ)アセチルアセトナート、クロム(Ⅲ)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(Ⅲ)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(Ⅲ)(2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘptaジジオナート)、 $Cr(P(h)COCH_2COPh)_3$ (但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(Ⅲ)アセテート、ク

3

ロム(II) アセート、クロム(III) 2-エチルヘキサノート、クロム(III) ベンゾート、クロム(III) ナフテート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0012】また、上記のクロム化合物と電子供体体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供体体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0013】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0014】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセトン、メチルエーテル、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0015】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチルスルフォン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0016】従って、クロム化合物と電子供体体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPH}_2$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]\text{H}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0017】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましく、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンと塩、β-

4

ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{=CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{=CC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 CpCrCl_2 （ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$ （ここでCp*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。

【0018】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせ使用するのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様に従い、後述する特定の接触態様でクロム系触媒を使用するならば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用の場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0019】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0020】本発明で使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンとI A族、II A族、III B族およびIV B族から選択される金属との反応により得られるアミドである。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド等が挙げられる。

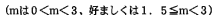
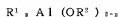
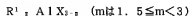
【0021】本発明においては、2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が

好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウム



【0023】式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0024】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(2)で示されるトリアルキル※



【0026】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドライド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0027】本発明においては、上記の各触媒成分からなる触媒系を使用して溶液中で α -オレフィンの低重合を行う。クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $0.1 \times 10^{-3} \sim 5$ g、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 2$ gの範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1 g当たり、通常 0.1 mmol 以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、 5 mmol 以上とするのがよい。そして、上限は、通常 50 mmol である。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物1 g当たり、通常 0.01 当量以上であり、好ましくは $0.005 \sim 100$ 当量、更に好ましくは $0.01 \sim 100$ 当量の範囲とされる。

【0028】本発明においては、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させることが好ましい。斯かる接触態様によれば、選択的に三量体反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0029】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した

*ウムピロリド、カリウムピロリドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0022】本発明において使用するアルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(1)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【化1】



※アルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(5)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の R^1 、Xおよび R^2 の意義は前記と同じである。

【0025】

【化2】



場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液中に α -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法(3)クロム化合物を含む溶液中に α -オレフィン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物および α -オレフィンをそれぞれ同時にかつ独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、反応溶媒を使用して調製される。

【0030】なお、上記において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な α -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

【0031】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に α -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0032】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で生成するアルキル-クロム化合物と

異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 α -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 α -オレフィンの重合反応の活性が低下する。

【0033】本発明において、原料 α -オレフィンとしては、炭素数が2〜30の置換または非置換の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフィンとしてはエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0034】本発明においては、溶媒としては、炭素数7以下の飽和炭化水素溶媒を使用し、70℃以下の反応温度で且つ攪拌しつつ α -オレフィンの低重合を行うことが重要である。すなわち、炭素数7以下の飽和炭化水素以外の溶媒を使用した場合は70℃を超える反応温度で重合を行った場合は、副生ポリマーがフィルム状になったり又は溶媒中に溶解し、副生ポリマーの分離を容易に行うことが出来ない。一方、上記の条件で低重合を行うことにより、副生ポリマーの形状を顆粒状にすることが出来、しかも、その粒径を溶液分離に相応しい範囲に調節することが出来る。

【0035】炭素数7以下の飽和炭化水素としては、通常、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン又はヘプタンが使用される。これらは、分枝構造であってもよく、また、反応圧力および温度などを勘案して適宜選択される。上記の各飽和炭化水素は、単独使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。特に好ましい溶媒は、ヘプタンである。

【0036】反応温度としては、0〜60℃の範囲が好ましい。一方、反応圧力は、常圧ないし250 kg/cm²の範囲から選択し得るが、通常は、100 kg/cm²の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5〜6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応器に水を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。

【0037】攪拌方法としては、特に制限はなく、回転羽根攪拌機、不活性気体を使用した吹き込み攪拌機、循環ポンプ方式などが挙げられるが、通常は、回転羽根攪拌機が採用される。回転羽根攪拌機における攪拌翼の形状としては、タービン型、ファンタービン型、湾曲羽根ファンタービン型、プロペラ型、単純槽型(平羽根翼型)、門型、左右Y型などを適宜選択することが出来る。また、回転羽根攪拌機と共に必要に応じて邪魔板を利用することも出来る。

【0038】回転羽根攪拌機を使用した場合、その攪拌

速度(剪断力)により、顆粒状副生ポリマーの粒径が異なり、攪拌速度を速くすると粒径が小さくなり、攪拌速度を遅くすると粒径が大きくなる。顆粒状副生ポリマーの粒径としては、通常100〜3000 μ mが好ましく、300〜1000 μ mの範囲が特に好ましい。従って、回転羽根攪拌機の攪拌速度(剪断力)は、顆粒状副生ポリマーの粒径が上記の範囲となる様に選択するのが好ましい。

【0039】具体的な攪拌速度は、攪拌翼の形状、翼長、翼幅、羽根板角度、羽根板枚数、羽根板取付高さなどの攪拌翼に関する因子、重合反応器(オートクレーブ)直径、反応液深さ、邪魔板幅、邪魔板枚数などの重合反応器に関する因子、密度、粘度などの反応液に関する因子によって異なるため、予め、モデル実験によって求める必要がある。1段の単純槽型(平羽根翼型)の場合は、一般的には、200〜1000 r.p.m.の範囲の攪拌速度により、顆粒状の副生ポリマーの粒径を100〜3000 μ mの範囲に調節することが出来る。

【0040】反応液中の副生ポリマーは、溶融させることなく分離除去される。本発明において、副生ポリマーは、顆粒状の形態を有しているため、従来のポリマー分離に比して極めて容易に分離除去することが出来る。しかも、プロセス配管の内壁への副生ポリマーの付着防止も出来るため、配管の閉塞や伝熱係数の低下などの問題も回避することが出来る。

【0041】副生ポリマーの分離除去は、公知の液面分離装置を適宜使用して行われるが、本発明においては、濾過機または遠心分離機を使用するのが好ましい。本発明によれば、斯かる簡単な液面分離装置により、副生ポリマーの分離除去を容易に行うことが出来る。そして、回収された α -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に有利に製造することが出来る。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0043】実施例1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した2.4リットルのオートクレーブを熱的に組み立てた後、真空室を置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管と1段の単純槽型(平羽根翼型)翼を備えた攪拌機を取り付けておいた。n-ヘプタン(980 ml)、ピロール(1.244 mmol)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(8.000 mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの側面に仕込み、一方、触媒フィード管にn-ヘプタンにて溶媒化したクロム(III)2-

エチルヘキサノート(200mg、0.420mmol)を仕込んだ。n-ヘプタンの全重量は1リットルであった。

【0044】 先ず、オートクレーブを60℃に加熱し、次いで、60℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ割側に導入されてエチレンの低重合が開始された。攪拌速度を400r.p.m.とし、全圧が35Kg/cm²となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm²に、温度を40℃に維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。

【0045】 オートクレーブの圧力を解除して脱ガスをを行った後、濾過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去してα-オレフィン低重合体を回収した。本実施例においては、副生ポリマーの形状は顆粒状(粒径範囲100~300μm)であり、極めて良好に濾過操作を行うことが出来た。ガス*

*ロマトグラフによるα-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0046】 実施例2~3及び比較例1

実施例1において、反応温度および攪拌速度を表1に示す様に変更した以外は、実施例1と同様に重合および副生ポリマーの濾過操作を行った。α-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを副生ポリマーの形状と共に表に示した。実施例2~3においては、顆粒状のポリマーが副生し、極めて良好に濾過操作を行うことが出来た。一方、比較例1においては、フィルム状、紐状などの異形のポリマーが副生し、濾過抵抗が次第に大きくなって濾過操作は容易ではなかった。

【0047】 各表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタンを表し、触媒効率の単位は、g-α-オレフィン/1g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g-α-オレフィン/1g-クロム・hrである。

【0048】

【表1】

	実 施 例				比較例
	1	2	3	1	
溶媒種類 (巻:L)	HP (L)	HP (L)	HP (L)	HP (L)	
反応温度 (℃)	60	60	60	60	
エチレン圧 (Kg/cm ²)	35	35	35	35	
反応時間 (hr)	1.0	1.0	1.0	1.0	
攪拌速度 (r.p.m.)	400	600	800	50	
<生成物量(g)>	102.7	102.9	102.5	103.0	
<組成分布(wt%)>					
C ₄	15.3	15.8	15.5	15.6	
C ₆ 全体	74.2	73.9	74.5	75.0	
C ₆ 中の1-hexen 含量(wt%)	95.7	95.5	95.8	95.7	
C ₈	3.1	2.9	3.3	3.2	
C ₁₀₋₂₀	6.8	6.9	6.2	6.5	
C ₂₂₋₃₀	0	0	0	0	
Wax	0	0	0	0	
<PE>	0.61	0.50	0.50	0.50	
<PEの形状>	顆粒状	顆粒状	顆粒状	フィルム状	
<PEの粒径(μm)>	100~300	50~300	50~300	-	
<触媒効率>	513	520	508	500	
<触媒活性>	4936	5003	4888	4811	

(*一部紐状のPEを含む)

【0049】

【発明の効果】 以上説明した本発明によれば、高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等のα-オレフィンの低重合

物を製造することが出来、しかも、副生ポリマーの分離を容易に行い得る様に改良された工業的有利なα-オレフィン低重合体の製造方法が提供される。